

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-351893

(43)Date of publication of application : 21.12.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

B08B 3/08

G03F 7/42

H01L 21/027

H01L 21/308

(21)Application number : 2000-167470

(71)Applicant : SUMITOMO PRECISION PROD CO
LTD

(22)Date of filing : 05.06.2000

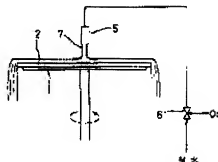
(72)Inventor : KONO HIROAKI

(54) METHOD FOR TREATING SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist peeling technique by which a resist can be removed from a substrate cleanly at a high reaction rate by giving little damage to the substrate.

SOLUTION: While the substrate 1 is rotated, ozone-containing water 7 is continuously supplied to the central part of the substrate 1. In the ozone-containing water 7, an ozone gas is mixed in advance in a state of bubbles. When the ozone-containing water 7 is made to flow on the surface of the substrate 1, a resist deposited on the surface of the substrate 1 is efficiently removed.



(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 Z 2 H 0 9 6
B 0 8 B 3/08		B 0 8 B 3/08	Z 3 B 2 0 1
G 0 3 F 7/42		G 0 3 F 7/42	5 F 0 4 3
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/308	E 5 F 0 4 6
21/308		21/30	5 7 2 B

審査請求 未請求 請求項の数5 ○ L (全4頁)

(21)出願番号 特願2000-167470(P2000-167470)

(22)出願日 平成12年6月5日(2000.6.5)

(71)出願人 000183369

住友精密工業株式会社

兵庫県尼崎市扶桑町1番10号

(72)発明者 河野 広明

兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内

(74)代理人 100059373

弁理士 生形 元重 (外1名)

Fターム(参考) 2H096 LA01 LA03

3B201 AA03 AB01 AB34 BB21 BB89

BB93 BB98 CC21

5F043 BB27 CC16 EE07 EE08

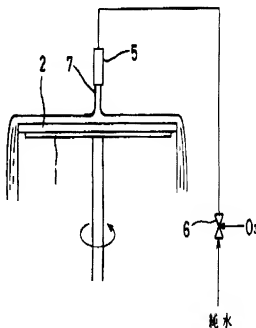
5F046 MA02 MA06

(54)【発明の名称】 基板処理方法

(57)【要約】

【課題】 反応レートが高く、しかも、クリーンで基板へのダメージが少ないレジスト剥離技術を提供する。

【解決手段】 基板1を回転させながら、その中心部にオゾン水7を連続的に供給する。オゾン水7には、事前にオゾンガスを気泡状態で混合させておく。このオゾンガス混合オゾン水7を基板1の表面上で流動させることにより、基板1の表面に付着するレジストが効率的に除去される。



【特許請求の範囲】

【請求項１】 処理すべき基板の表面上で、オゾンガスが気泡状態で混合されたガス混合オゾン水を流動させることにより、基板表面に付着する有機物を除去することを特徴とする基板処理方法。

【請求項２】 前記ガス混合オゾン水を層状で流動させることを特徴とする請求項１に記載の基板処理方法。

【請求項３】 基板を覆うカバーにより、ガス混合オゾン水からのオゾンガスの拡散を抑制することを特徴とする請求項１に記載の基板処理方法。

【請求項４】 オゾンの分解を抑制する物質をガス混合オゾン水に添加することを特徴とする請求項１に記載の基板処理方法。

【請求項５】 基板表面に付着する有機物はレジスト膜である請求項１、２、３又は４に記載の基板処理方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板や液晶用ガラス基板等の基板表面からレジスト等の有機物を除去するのに使用される基板処理方法に関し、特に、オゾンを利用した基板処理方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】半導体製造プロセスにおいては、基板の表面に対してレジスト塗布－エッチング－レジスト剥離の工程が繰り返される。ここにおけるレジスト剥離は、剥離液や硫酸／過水混合液を使用するウェット処理と、プラズマによるドライ処理（アッシング）とに大別され、それぞれ用途によって使い分けられている。両者を比較した場合、ウェット処理の方が経済的である。これは、プラズマによるドライアッシングが真空等を必要とするためである。

【０００３】しかしながら、剥離液や硫酸／過水混合液を使用するウェット処理は、その剥離液や硫酸／過水混合液が総じて環境汚染物質であることから、環境上の問題が大きい。このため、環境面での問題がないクリーンで経済的な代替方法の開発が進められており、その一つとしてオゾンによる剥離処理が考えられている。

【０００４】オゾンは、周知の通り、強力な酸化力を有しており、しかも、分解して酸素になるため、環境汚染の懸念がなく、排ガス、排水処理の問題もないことから、クリーンな酸化分解剤として注目を集めている。

【０００５】オゾンを用いた基板処理は、気相処理と液相処理に大別される。気相処理は、オゾンを含むオゾンガスにより基板表面を処理するものである。一方、液相処理は、オゾンが溶解したオゾン水により基板表面を処理するものであり、処理枚数によってパッチ式と枚板式に分けられる。また、基板とオゾン水の接触状態によってディップ処理と流水処理に分けることができ、ディップ処理はパッチ式と、また流水処理は枚板式と組み合わせることが多い。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、オゾンを用いた従来の基板処理には、次のような問題がある。

【０００７】アッシングと呼ばれる気相処理の場合は、反応速度を上げるために基板を $200\sim300^{\circ}\text{C}$ の高温に加熱する必要がある。加熱コストが著しく低くなく、その加熱によって基板がダメージを受けられるおそれもある。また、 O_2 プラズマアッシングに比べてレートが低いため、紫外線が併用されている場合もあり、その場合は紫外線の照射による損傷が懸念される。

【０００８】これに対し、液相処理の場合は、オゾン水の高温加熱が不可能なこともあって、加熱による問題は生じないが、その一方で、反応レートが著しく低いという本質的な問題がある。このためオゾン水による液相処理は、レジスト剥離では実用化には至っておらず、せいぜい基板の洗浄程度でしか実用化されていないのが現状である。

【０００９】本発明の目的は、反応レートが高く、しかも、クリーンで基板へのダメージが少ない基板処理方法を提供することにある。

【００１０】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは、オゾンによるレジスト剥離手段の一つとして、パブリングを組み合わせたディップ処理に着目し、種々の実験を繰り返した。その結果、以下の事実が認められた。

【００１１】基板をオゾン水に浸漬するディップ処理は、そのみでは基板表面上にオゾン水を連続的に供給するディップ式よりも反応レートが低いが、オゾンガスのパブリングを組み合わせることににより、その反応レートが上がる。

【００１２】オゾンガスのパブリングは、本来はオゾン水中に溶解させるための手段であるが、気泡による物理的な剥離作用も期待できる。

【００１３】パブリングを組み合わせたディップ処理の実験を繰り返す過程で、気泡に対する基板位置を変化させたところ、反応レートが大きく変化し、これまで考えていた以上に気泡の影響が大きく、また気泡や気泡を含むオゾン水の接触形態による影響も大きいことが明らかとなった。

【００１４】本発明の基板処理方法は、かかる事実を基礎として開発されたものであって、処理すべき基板の表面上で、オゾンガスが気泡状態で混合されたガス混合オゾン水を流動させることにより、基板表面に付着するレジスト等の有機物を高レートで除去するものである。

【００１５】オゾンが溶解したオゾン水は、オゾンガスに比べるとオゾン濃度が低く、単独では高い反応レートを示さない。しかし、オゾンガス、好ましくは高温高圧オゾンガスの気泡を含むと、これが基板表面上の有機物に直接接触することにより、分解及びクラックの発生が起

こり、その有機物が分解されやすい状態となる。この状態で、有機物がオゾン水が接触すると、その有機物が酸化され、且つ洗い流れることにより、有機物の除去が効率的に進む。

【0016】即ち、本発明の基板処理方法では、オゾン水中のオゾンガスによる初期分解及びクラックの形成と、これに続くオゾン水による酸化と、その流動による物理的な除去作用により、基板の表面に付着する有機物が効率的に除去される。しかも排水、排ガスの問題がなく、基板の加熱も必要としない。

【0017】ガス混合オゾン水の流動形態としては、そのオゾン水を層状で流動させるのが好ましい。層状流動は、液置換が活発で、基板の表面に多量のオゾンガスを供給できる点、強力な物理的除去作用を期待できる点、及び均一処理が可能な点で、オゾンガスとの組合せ上、特に効果的である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施形態を図面に基いて説明する。図1は本発明の1実施形態を示すレジスト剥離処理の説明図である。

【0019】処理すべき基板1は、表面にレジストが残留するエッチング後の半導体ウエーハである。

【0020】レジスト剥離処理では、まず、レジスト塗布面を上にして基板1をロータ2上に載せる。基板1のセットが終わると、ロータ2を動作させ、基板1を回転させながら、ロータ2の中心部に設けられたノズル5から基板1の中心部にオゾン水7を連続的に供給する。

【0021】ここにおけるオゾン水7は、例えばエジェクタ6で純水にオゾンガスを注入して得たガス混合オゾン水である。即ち、エジェクタ6で純水にオゾンガスを注入することにより、オゾンガスが多数の微細な気泡となって混合されると共に、オゾンガス中の一部のオゾンが溶解することにより、オゾンガスが気泡状態で混合されたガス混合オゾン水7が得られる。

【0022】ガス混合オゾン水7中のオゾンガス気泡は、反応性の点から微細なほど良く、また多いほど好ましい。この点から、ガス混合オゾン水7の生成手段としてはエジェクタ6が好適であり、オゾンガスの混合量は、オゾンの注入率で表して50mg O₃/L以上が好ましい。

【0023】オゾンガスとしては、反応性の点から高い濃度のものほど良く、具体的には120g/Nm³以上が好ましく、200g/Nm³以上が更に好ましい。ガス混合オゾン水7における溶解オゾン濃度は、反応性の点から10ppm以上が好ましく、50ppm以上が特に好ましい。50ppm以上の高濃度オゾン水も、高濃度オゾンガスと加圧を組み合わせることに、比較的簡単に生成することが可能となる。

【0024】基板1の表面へのガス混合オゾン水7の供給量としては、基板単位面積・単位時間当たり0.5〜

100mL/cm²・分が好ましい。この供給量が少ないと、十分な反応性を確保できない。多すぎる場合は反応に寄与しないオゾンが増えるため、オゾンの利用効率下がる。

【0025】ガス混合オゾン水7中のオゾン、即ちオゾン水中の溶解オゾン及び気泡中のオゾンは、経時的に分解が進む。この分解を抑えるために、そのオゾン水7中には酢酸、炭酸、リン酸、カルボン酸等の、オゾン分解を抑制する物質を添加しても良い。

【0026】基板1の中心部に供給されたガス混合オゾン水7は、基板1の回転に伴う遠心力により周囲へ広がり、層状、即ち薄い水膜となって中心部から外周部へ移動する。このとき、ガス混合オゾン水7に含まれた多数の微細なオゾンガス気泡、即ちガス中の高濃度オゾンにより、基板1の表面に塗布されたレジスト膜が強力に酸化され、クラックを生じる。この状態で、レジスト膜にオゾン水が接触することにより、レジスト膜の酸化分解が進み、更に水流による物理的な力が加わるため、そのレジスト膜が高いレートで分解除去される。

【0027】基板1の表面上を層状で移動するガス混合オゾン水7は、カバーで覆っても良い。カバーで覆うことにより、ガス混合オゾン水7から大気中へのオゾンガスの拡散が抑制され、これも反応性の向上に寄与する。

【0028】基板1とカバーの間に形成される隙間は、基板1上の水膜にカバーが接する程度に小さくしておくのが良く、水膜の厚みによって適宜選択される。ちなみに、水膜の厚みは、基板1上へのガス混合オゾン水7の供給速度と、基板1の回転速度によって律動的に決定される。この厚みは薄いほど、ガス混合オゾン水7中のオゾンの利用効率が高くなるが、極端に薄いと反応時間（接触時間）が短くなりすぎ、反応性の低下を招く。

【0029】ガス混合オゾン水7は、80℃以下の温度で加熱してもよい。この加熱により反応レートを上げることができる。加熱温度が高すぎると、オゾンの分解が顕著になり、オゾンが無駄に消費される。また、ガス混合オゾン水に超音波を付加してもよい。ガス混合オゾン水に物理的な力を与えることにより、レジスト膜の除去が進む。

【0030】

【実施例】次に、本発明の実施例を示し、比較例と対比することにより、本発明の効果を明らかにする。

【0031】（実施例1）P型レジストを塗布した4インチのシリコンウエーハ（静止状態）を傾斜させ、そのウエーハ表面にガス混合オゾン水を1L/分の流量で供給することにより、ウエーハ表面のレジストを除去した。ウエーハ上の水膜の厚さは約3mmであった。

【0032】ガス混合オゾン水は、エジェクタで純水にオゾンガスを注入することにより生成した。オゾンガスは、オゾン濃度が200g/Nm³の高濃度オゾンガスである。ガス混合オゾン水の水温は20℃であり、溶解

オゾン濃度は約30ppmである。ガス混合オゾン水の基板単位面積・単位時間当たりの供給量は約4mL/cm²・分である。ガス混合オゾン水には、オゾン分解抑制のために酢酸を0.01mol/Lの濃度で添加した。

【0033】レジストの除去レートは1200Å/分であった。

【0034】〈実施例2〉ウエーハを回転させ、その中心部にガス混合オゾン水を供給した。その流量は0.3L/分とした。ウエーハ上の水膜の厚さは約1mmである。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは2000Å/分に向上した。

【0035】〈実施例3〉ガス混合オゾン水の水温を60℃に上昇させた。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは1600Å/分になった。

【0036】〈実施例4〉シリコンウエーハをカバーで覆った。ウエーハ表面からカバーまでの距離は水膜の厚みにほぼ相当する3mmとした。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは1500Å/分になった。

【0037】〈実施例5〉オゾンガスとしてオゾン濃度が320g/Nm³の超高濃度オゾンガスを使用した。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは1500Å/分になった。

【0038】〈比較例1〉ガス混合オゾン水を、オゾンガスを含まない通常のオゾン水に変更した以外、実施例1と同じである。レジストの除去レートは900Å/分に低下した。

【0039】〈比較例2〉比較例1で使用する通常のオゾン水にウエーハを浸漬し、ディップ処理によりレジスト剥離を行った。レジストの除去レートは、更に低

い400Å/分に低下した。

【0040】なお、本発明の基板処理方法は、シリコンウエーハに代表される半導体ウエーハにおける有機物の除去だけでなく、液晶用ガラス基板におけるレジスト等の有機物の除去にも適用可能である。液晶用ガラス基板に対しても、これを回転させながら中心部にガス混合オゾン水を供給するとか、傾斜した基板にスリットノズルからガス混合オゾン水を供給するといった方法により、その表面上でガス混合オゾン水を移動させることができる。

【0041】

【発明の効果】以上に説明した通り、本発明の基板処理方法は、処理すべき基板の表面上において、オゾンガスが気泡状態で混合されたガス混合オゾン水を流動させることにより、基板表面に付着するレジスト等の有機物を高レートで除去することができる。しかも、基板の高温加熱を必要としないので、基板が受けるダメージを大幅に軽減でき、経済的でもある。更に、有機溶剤のような環境汚染物質を使用しないクリーンな処理法であるため、環境面、安全性及び衛生面で非常に優れ、且つ複雑な排液処理、排ガス処理を必要としないので、この点からも経済性に優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態を示すレジスト剥離処理の説明図である。

【符号の説明】

- 1 ウエーハ（基板）
- 2 ロータ
- 5 ノズル
- 6 エジェクタ
- 7 ガス混合オゾン水

【図1】

